Aula 3

AULA PRÁTICA: REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

META

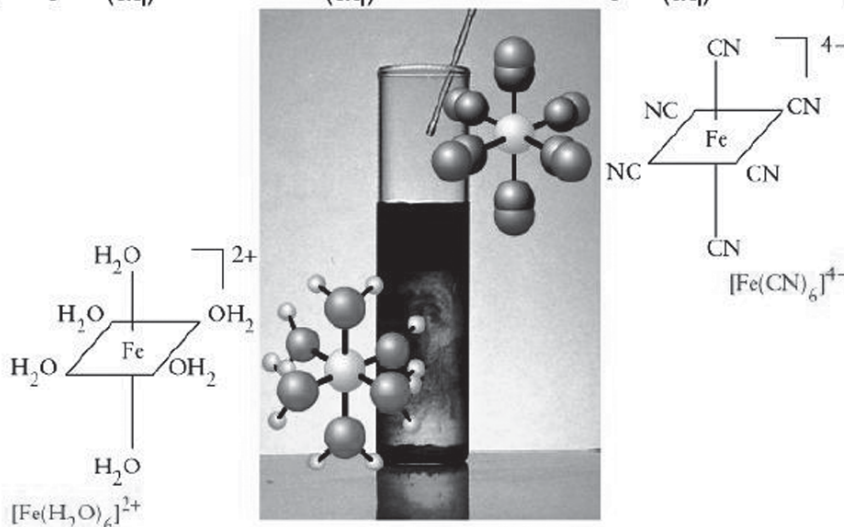
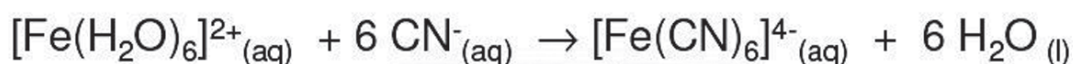
Apresentar algumas reações envolvendo compostos de coordenação.
aplicar a notação e nomenclatura dos compostos de coordenação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
identificar algumas reações envolvendo compostos de coordenação;
assimilar algumas metodologias experimentais relacionadas à preparação de compostos de coordenação

PRÉ-REQUISITO

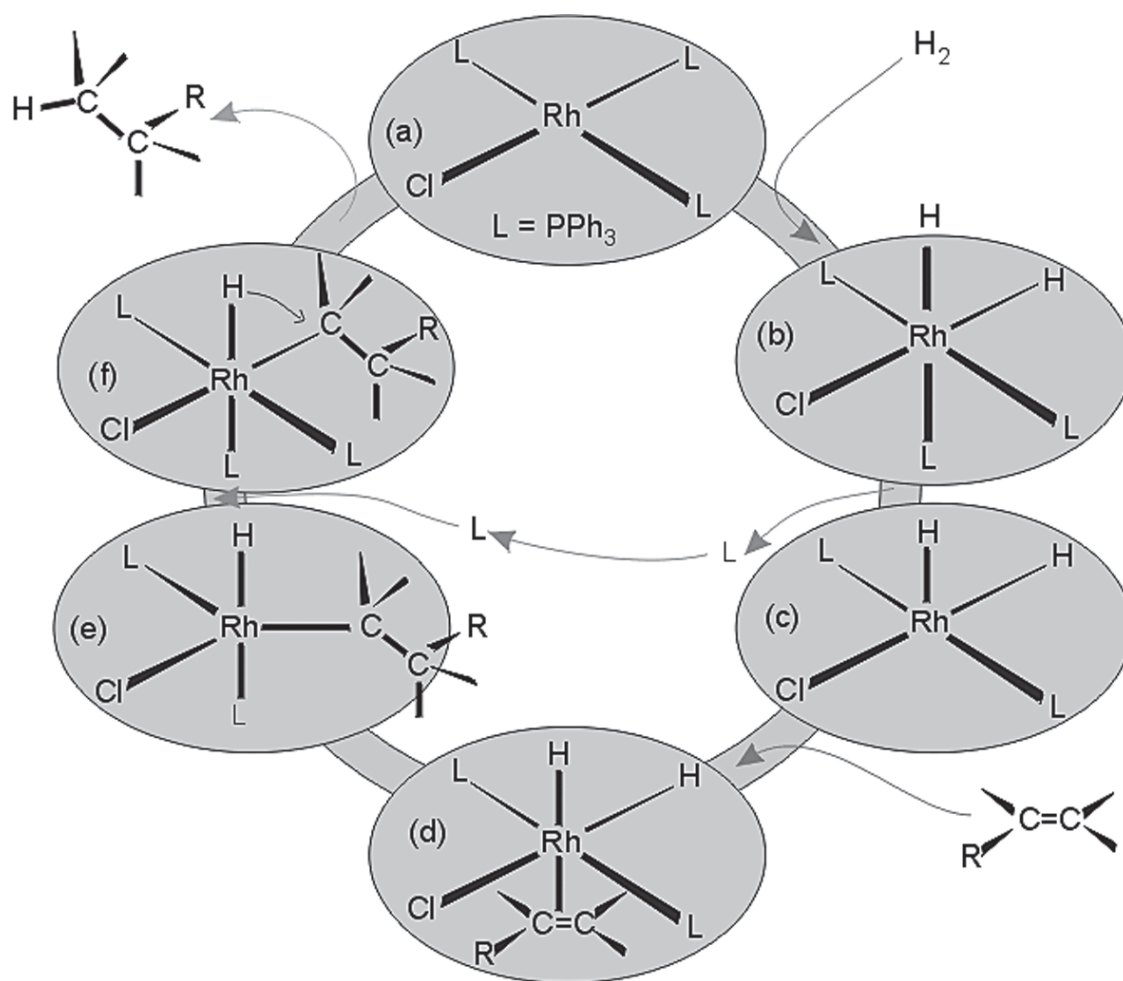
Saber a notação e nomenclatura de compostos de coordenação.
Conhecimento sobre os conceitos de ácidos e bases de Lewis.
Noções básicas de operações e procedimentos em laboratório de Química.

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\,CN^-_{(aq)} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)} + 6\,H_2O_{(l)}$$

Reações envolvendo compostos de coordenação.

INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação de metais de transição ***d*** geralmente exibem belas cores. A grande variedade de cores destes compostos sempre fascinou os químicos mesmo antes do desenvolvimento da tabela periódica. No final do século XVIII até o século XIX, muitos compostos de coordenação foram isolados e estudados. Esses compostos apresentavam propriedades que pareciam não estar de acordo com as teorias disponíveis na época para explicar a formação da ligação química. Disto surgiu o termo compostos complexos, muito usados em referência a esse tipo de substância.

Em 1893, o químico suíço Alfred Werner propôs uma teoria que explicou com sucesso as observações experimentais destes complexos. E devido as suas contribuições para a química de coordenação, Werner foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química em 1913.

Nesta aula serão visualizadas algumas reações envolvendo compostos de coordenação. Com isto pretende-se mostrar a importância dos compostos de coordenação para a compreensão da Química de Coordenação e para a produção de substâncias usadas intensivamente no cotidiano.

Ciclos reacionais envolvendo o composto de coordenação $[RhCl(PPh_3)_3]$.

Os cátions dos metais de transição ***d*** possuem uma tendência para formar complexos com outros íons ou moléculas (ligantes), envolvendo ligações covalentes entre os íons ou moléculas que fazem a coordenação. Geralmente os complexos são coloridos, e muito mais estáveis do que os seus sais complexos, e podem ser isolados.

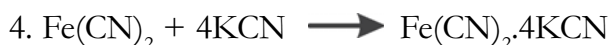
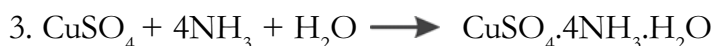
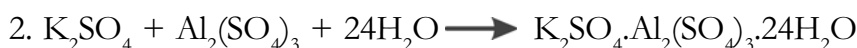
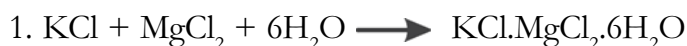
Um composto de coordenação consiste, sobretudo, em um átomo central, rodeado por um certo número de outros átomos, íons ou moléculas, que têm a propriedade de doar elétrons ao átomo central, e são chamados de ligantes. O número de ligantes é denominado número de coordenação (NC), caso o ligante não tenha mais do que um ponto de ligação, e pode ser determinado observando-se a fórmula de um composto de coordenação.

Compostos de adição são formados quando quantidades estequiométricas de dois ou mais compostos estáveis são colocados em contato. Por exemplo:

1. $KCl + MgCl_2 + 6H_2O \longrightarrow KCl.MgCl_2.6H_2O$

2. $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \longrightarrow K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$

3. $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow CuSO_4.4NH_3.H_2O$

4. $Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow Fe(CN)_2.4KCN$

Os compostos de adição pertencem a dois grupos:

- Sais duplos: aqueles que perdem sua identidade em solução;
- Sais complexos: aqueles que mantêm sua identidade em solução.

Os dois primeiros exemplos são de sais duplos, os quais só existem no estado sólido cristalino. Já os últimos dois exemplos são de sais complexos, pois estes quando são dissolvidos em água, seus íons complexos mantêm a integridade. Assim, os íons dos sais complexos existem como entidades distintas, tanto no estado sólido como em solução. Os íons complexos são indicados através do uso de colchetes.

Os compostos de coordenação frequentemente são formados por reações em solução ou no estado sólido. A Tabela 1 relaciona uma série de compostos que resultam da reação entre cloreto de cobalto (III) e amônia em solução. Como podem ser visualizados na Tabela 1, estes compostos têm cores diferentes e dentro dos primeiros estudos realizados sobre compostos de coordenação, verificou-se que, além das cores, outras propriedades também variam com a estequiometria.

Todos os complexos listados são eletrólitos fortes, mas produzem diferentes números de íons quando dissolvidos em água. Por exemplo, a dissolução de $CoCl_3.6NH_3$ em água produz quatro íons por fórmula unitá-

ria, enquanto $CoCl_3.5NH_3$ produz apenas três íons por fórmula unitária. Além disso, a reação dos compostos com excesso de nitrato de prata aquoso leva à precipitação de quantidades variáveis de AgCl; A precipitação de cloreto de prata é geralmente usada para investigar o número de íons cloreto livres em um composto iônico. Isso sugere que os cloretos se ligam ao Co^{+3} de formas diferentes nos quatros compostos e, por vezes, num mesmo complexo, alguns se ligam mais fortemente do que outros.

Formulação original	Cor	Íons por fórmula unitária	Íons Cl^- livres por fórmula unitária	Formulação moderna
$CoCl_3.6NH_3$	Laranja	4	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3.5NH_3$	Roxo	3	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3.4NH_3$	Verde	2	1	*trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3.4NH_3$	Violeta	2	1	*cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

Tabela 1. Propriedades de alguns complexos de cobalto (III) com amônia e cloreto.

Em 1893, o químico suíço Alfred Werner propôs uma teoria que explicou com sucesso as observações experimentais destes complexos. Werner propôs que os íons metálicos exibem tanto valências primárias quanto secundárias. A valência primária é o estado de oxidação do metal, a valência secundária é o número de átomos diretamente ligados ao íon metálico, que é também denominada de número de coordenação (NC). A teoria de Werner forneceu explicações para os resultados experimentais. As moléculas de amônia estão coordenadas ao centro metálico. Quando existem menos de seis moléculas de amônia, a esfera de coordenação é completada pelos íons cloreto. Ao escrever a fórmula química para um composto de coordenação, Werner sugeriu o uso de colchetes para diferenciar os ligantes que fazem parte da esfera de coordenação de outros ligantes que atuam como contra-íons.

Ele propôs que os compostos $CoCl_3.6NH_3$ e $CoCl_3.5NH_3$ são melhor formulados como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ e $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, respectivamente. Ele propôs que os íons cloreto que estavam coordenados ao metal estariam tão fortemente ligados que não se tornavam livres quando os compostos eram dissolvidos em água. Portanto, a dissolução de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ em água produz um íon $[Co(NH_3)Cl]^{2+}$ e dois íons Cl^-. Assim, apenas os dois íons cloreto livres são capazes de reagir com Ag^+ para formar AgCl.

MATERIAIS NECESSÁRIOS PARA ODESENVOLVIMENTO DA PARTE EXPERIMENTAL:

As Tabelas 2 e 3 mostram listas dos materiais necessários para o desenvolvimento da parte experimental. Antes de executar a prática verifique há todos os materiais necessários ao desenvolvimento da prática.

Vidrarias, equipamentos e diversos	Condição
Tubos de ensaio	10 e 15 mL;
Estante para tubos de ensaio	-
Pipetas graduadas	1 mL; 5 mL; 10 mL;
Conta gotas	1 e 2 mL;
Pisseta	250 mL; 500 mL
Vidro relógio	100 mm
Béquer	50 e 100 mL;
Bastão de vidro	-
Palitos de fósforo	-
Papel toalha	-

Tabela 2. Materiais necessários para o desenvolvimento da prática

Reagentes	Condição
Ácido tartárico, $C_4H_6O_6$	Solução 0,5 M e 0,2M
Hidróxido de sódio, NaOH	Solução 1 M
Cloreto de bário, $BaCl_2$	Solução 0,2 M
Cloreto de ferro (III), $FeCl_3$	Solução 0,2 M
Tiocianato de potássio, KSCN	Solução 0,2 M
Hexacianoferrato(III) de potássio, $K_3[Fe(CN)_6]$	Solução 0,2 M
Nitrato de prata, $AgNO_3$	Solução 0,2 M
Iodeto de potássio, KI	Solução concentrada
Cloreto de cálcio, $CaCl_2$	Solução concentrada
Oxalato de sódio, $Na_2C_2O_4$	Solução 0,2 M
Cloreto de zinco, $ZnCl_2$	Solução 0,2 M
Cloreto de sódio, NaCl	Solução 0,2 M
Hidróxido de amônio, NH_4OH	Solução 1 M
Sulfato de cobre (II), $CuSO_4$	Solução 0,2 M
Hexacianoferrato(II) de potássio, $K_4[Fe(CN)_6]$	Solução 0,2 M
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	Solução a 30 volumes
Hidróxido de potássio, KOH	Solução 1 M
Sulfato de ferro (II), $FeSO_4$	Solução 0,2 M
Ácido clorídrico, HCl	Solução concentrada
Sulfato de potássio e alumínio, $KAl(SO_4)_2$	Solução 0,2 M
Água destilada, H_2O	-

Tabela 3. Soluções e reagentes necessários para o desenvolvimento da prática.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para um bom aproveitamento na realização de qualquer prática de laboratório, lembre-se que a realização dos experimentos não deve ser entendida como um trabalho mecânico. O aproveitamento para efeito de aprendizagem será conseqüência da interpretação dos fatos observados. Assim, adote as seguintes atitudes:
- Estude todas as reações que irá realizar;
- Procure conhecer as características de cada reagente e dos produtos que deverão se formar durante as reações a serem realizadas;
- Equacione as reações previstas para acontecer bem como os processos de dissociação dos reagentes quando dissolvidos em água;
- Durante os trabalhos de laboratório, descreva completamente tudo que for observado;
- Nunca passe de um item para outro antes de interpretar as transformações verificadas em cada reação.

A ocorrência de acidentes em laboratório, infelizmente, não é tão rara como possa parecer. Com a finalidade de diminuir a freqüência e a gravidade desses eventos, torna-se absolutamente imprescindível que durante os trabalhos realizados em laboratório se observe uma série de normas de segurança:

- Siga rigorosamente as instruções específicas;
- Certifique-se do bom funcionamento dos chuveiros de emergência.
- Não fume no laboratório.
- Use um avental apropriado.
- Nunca deixe frascos contendo solventes inflamáveis próximos à chama.
- Evite contato de qualquer substância com a pele. Seja particularmente cuidadoso quando manusear substâncias corrosivas como ácidos e bases concentrados.
- Todas as experiências que envolvem a liberação de gases e/ou vapores tóxicos devem ser realizadas na câmara de exaustão (capela).
- Sempre que proceder à diluição de um ácido concentrado, adicione-o lentamente, sob agitação, sobre a água, e não ao contrário.
- Ao aquecer um tubo de ensaio contendo qualquer substância, não volte a extremidade aberta do mesmo para si ou para uma pessoa próxima.
- Não jogue nenhum material sólido dentro da pia ou nos ralos.
- Sempre que possível, trabalhe com óculos de proteção.
- Ao introduzir tubos de vidro em rolhas, umedeça-os convenientemente e enrole a peça de vidro numa toalha para proteger as mãos.
- Dedique especial atenção a qualquer operação que necessite de aquecimento prolongado ou que desenvolva grande quantidade de energia.
- Ao se retirar do laboratório, verifique se as torneiras (água ou gás) estão fechadas. Desligue todos os aparelhos e deixe todos os equipamentos limpos.

PROCEDIMENTO

Íons em solução de um sal duplo

- Tome 3 tubos de ensaio e, em cada um deles coloque 2 ml de solução de $KAl(SO_4)_2$;
- Ao primeiro tubo adicione 2 ml de solução de ácido tartárico;
- Ao segundo adicione algumas gotas de solução de NaOH.;
- Ao terceiro junte 0,5 ml de solução de $BaCl_2$;

Íons em solução de sal simples e de sal complexo

- Tome 2 tubos de ensaio e, em cada um deles coloque 2 ml de solução de $FeCl_3$.
- Ao primeiro tubo junte solução de NH_4OH gota a gota e ao segundo adicione solução de KSCN.
- Tome outros dois tubos de ensaio e em cada um deles coloque 2 ml de $K_3[Fe(CN)_6]$;
- Em seguida, junte solução de NH_4OH gota a gota ao terceiro tubo de ensaio e ao quarto adicione solução de KSCN;

Compostos com íons complexos negativos

- Separe três tubos de ensaio;
- Num tubo de ensaio coloque 4 gotas de solução de $AgNO_3$. Em seguida adicione solução concentrada de KI, até que um novo fenômeno seja observado;
- Em outro tubo de ensaio, coloque 0,5 ml de solução concentrada de $CaCl_2$ e 0,5 ml de oxalato de sódio;
- No terceiro tubo de ensaio coloque 1 ml de solução de $ZnCl_2$. Em seguida junte solução de NaOH até formar um precipitado branco. Continue adicionando NaOH até notar nova modificação;

Compostos com íons complexos positivos

- Num tubo de ensaio coloque 0,5 ml de solução de $AgNO_3$ e 1 ml de solução de NaCl. Deixe em repouso, decante a fase líquida e, em seguida, adicione solução de NH_4OH ao precipitado até dissolvê-lo completamente;
- Noutro tubo de ensaio coloque 0,5 ml de solução de $CuSO_4$ e 0,5 ml de solução de NH_4OH. Deixe em repouso, decante a fase líquida (se possível) e continue a adicionar solução de NH_4OH até observar nova modificação;

Reações de substituição em compostos complexos

-Coloque em tubo de ensaio 1 ml de solução de $FeCl_3$, 1 ml de solução de HCl e 1 ml de solução de $K_4[Fe(CN)_6]$;

Reações de oxi-redução envolvendo complexos

- Separe quatro tubos de ensaio;
- Num tubo de ensaio coloque 2 ml de solução de H_2O_2, 2 ml de solução de KOH e 2 ml de solução de $K_3[Fe(CN)_6]$. Introduza uma brasa no tubo de ensaio (haste de fósforo em combustão);
- No tubo de ensaio 2 coloque 2 ml de solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ e no tubo de ensaio 3, coloque 2 ml de solução de $K_4[Fe(CN)_6]$. A cada tubo adicione 1 ml de solução de $FeSO_4$ recém-preparado;
- No quarto tubo de ensaio coloque 1 ml de solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ e 2 ml de $FeSO_4$. Em seguida junte gotas de HCl concentrado;

Análise de todas as cores dos compostos formados

Ao terminar de executar as atividades verifique as cores das soluções dos compostos formados e faça todas as suas anotações;

CONCLUSÃO

As atividades experimentais propostas visam proporcionar oportunidade de trabalhar com autonomia e segurança em um laboratório de química, além de promover uma melhor compreensão dos conteúdos teóricos ministrados.

Através da execução das atividades experimentais foi possível identificar algumas reações envolvendo compostos de coordenação e assimilar algumas metodologias experimentais relacionadas à preparação de compostos de coordenação;

Esta atividade prática sobre reações envolvendo compostos de coordenação também é uma oportunidade para praticar a notação e nomenclatura de compostos de coordenação;

RESUMO

Composto de coordenação tem sido apresentado como uma espécie central (um íon ou átomo metálico), rodeado por um certo número de outros átomos, íons ou moléculas, que têm a propriedade de doar elétrons ao átomo central, e são chamados de ligantes. O número de átomos doadores do ligante que estão diretamente ligados a espécie central é denominado de número de coordenação da espécie central.

O termo íon complexo é utilizado para explicar uma espécie poliatômica que consiste em um íon metálico central rodeado por diversos ligantes, sendo considerado ligante um íon ou molécula ligada ao íon central.

Nesta aula foram mostradas algumas reações envolvendo complexos catiônico e aniônico, sais complexos e também sais simples. Reações envolvendo substituição na esfera de coordenação e oxi-redução de complexos também foram realizadas.

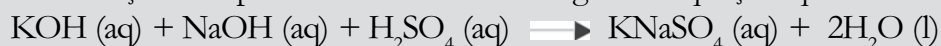
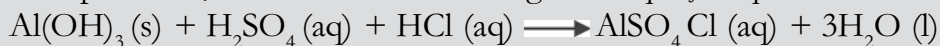
As atividades experimentais foram divididas em vários módulos, os quais apresentaram algumas reações envolvendo complexos de coordenação. Através das atividades experimentais realizadas é possível diferenciar os sais simples dos sais duplos e sais complexos. As atividades práticas também procuram mostrar as diferenças entre as valências primárias e secundárias, como também na notação de sais simples, duplos e sais complexos.

ATIVIDADES

1. Quais as diferenças entre sais simples e duplos e como estes podem ser obtidos?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Sais são compostos cristalinos que podem ser obtidos através de três tipos de reações: reação de metais com ácidos, reação de neutralização e reação de óxidos com ácidos. Os sais duplos, por sua vez, também são compostos cristalinos, mas só podem ser obtidos através de certas reações de neutralização específicas e também pela cristalização conjunta de dois sais em solução aquosa. Assim, quando um ácido poliprótico neutraliza duas bases diferentes, produz-se um sal duplo. Como exemplo, tem-se a reação do ácido sulfúrico com os hidróxidos de sódio e de potássio, produzindo o sulfato de potássio e sódio; Esta reação é representada através da seguinte equação química:

$$KOH\ (aq) + NaOH\ (aq) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow KNaSO_4\ (aq) + 2H_2O\ (l)$$

Da mesma forma, quando uma base polihidroxílica reage com ácidos diferentes, também produz-se um sal duplo. A reação de neutraliza-ção dos ácidos clorldrico e sulfúrico pelo hidrôxido de alumínio é um exemplo disso, conforme mostra a seguinte equação química:
$Al(OH)_3$ (s) + H_2SO_4 (aq) + HCl (aq) $\longrightarrow$ $AlSO_4Cl$ (aq) + $3H_2O$ (l)
A obtenção de um sal duplo pela cristalização conjunta de dois sais em solução aquosa pode ser feita misturando-se soluções de dois sais diferentes (KCl e $MgCl_2$, por exemplo; note-se que o ânion é comum) e, em seguida, concentrando-se a solução resultante através da evaporação da água. À medida que a solução perde água, em vez de precipitar inicialmente o sal menos sólúvel em água (KCl) e depois o mais solúvel ($MgCl_2$), formam-se cristais de uma substância diferente ($KMgCl_3$. $6H_2O$), chamada sal duplo, onde o estado de oxidação dos íons presentes é conservado. É importante destacar que essas substâncias apresentam composição este-quiométrica constante e bem definida, isto é, para uma certa quantidade de um dos íons, existe sempre uma mesma quantidade dos demais íons que compõem o sal duplo. Além disto, quando os cristais dessas substâncias são dissolvidos em água, a solução resultante apresenta todas as reações características dos três íons que constituem o sal duplo, da mesma forma que para os correspondentes sais simples.

2. O que é um sal complexo?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

É um composto de coordenação de carga neutra, o qual é formado pela reação ou combinação de um íon complexo (positivo ou negativo) com outro íon (que pode ser complexo ou não) de carga oposta. Os íons dos sais complexos existem como entidades distintas, tanto no estado sólido como em solução.
Exemplos de sais complexos: $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_2[PtCl_6]$, $Fe[Fe(CN)_6]$, etc.

3. O que é um íon complexo?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Um íon complexo é constituído por um elemento central rodeado por ligantes. Sua fórmula é escrita entre colchetes, com a somatória das cargas das espécies coordenadas sendo escrita na parte superior direita colchete (sobre-escrita).

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Em que os sais duplos se diferenciam dos sais complexos?
2. Descreva como Werner conseguiu distinguir o ambiente de coordenação dos três complexos de cobalto por ele isolados?
3. Escreva as equações para as reações ocorridas durante a realização da prática, discutindo os resultados obtidos.
4. Qual o número de coordenação e carga do íon metálico de todos os complexos obtidos na prática. Escreva a notação e o nome dos íons complexos e dos sais complexos.
5. Qual íon complexo é responsável pela cor azul claro em uma solução de sulfato de cobre? Determine o NC (número de coordenação), NAE (número atômico efetivo), carga do íon metálico no complexo e escreva o nome do íon complexo.
6. Escreva uma equação para a formação do precipitado observado na reação do item 3.4 e explique por quê o precipitado se dissolve em excesso de hidróxido de amônio.

PRÓXIMA AULA

Estereoquímica e isomeria de compostos de coordenação.

REFERÊNCIAS

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed, São Paulo:Edgard Blucher, 1999.

VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

FLACH, S. E. **Introdução a Química Inorgânica Experimental**. 2. ed, Florianópolis: Editora da UFSC, 1990.